

ETCHING SOLUTION, ETCHED ARTICLE AND METHOD FOR ETCHED ARTICLE**Publication number:** WO0031785**Publication date:** 2000-06-02**Inventor:** KEZUKA TAKEHIKO (JP); SUYAMA MAKOTO (JP);
ITANO MITSUSHI (JP)**Applicant:** DAIKIN IND LTD (JP); KEZUKA TAKEHIKO (JP);
SUYAMA MAKOTO (JP); ITANO MITSUSHI (JP)**Classification:****- international:** *H01L21/308; C03C15/00; C09K13/08; C23F1/16;
H01L21/311; C03C15/00; C09K13/00; C23F1/10;
H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/306; C09K13/08;
H01L21/308***- European:** C03C15/00; C09K13/08; H01L21/311B2**Application number:** WO1999JP06502 19991122**Priority number(s):** JP19980332782 19981124**Also published as:**EP1150342 (A1)
JP2000164586 (A)**Cited documents:**JP52056869
JP58204540
EP0669646
EP0887323
JP11074249**Report a data error here****Abstract of WO0031785**

An etching solution which contains hydrogen fluoride (HF) and exhibits an etching rate ratio: etching rate for a boron-glass film (BSG) or boron-phosphorus-glass film (BPSG)/etching rate for a thermally oxidized film (THOX) of 10 or more at 25 DEG C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01L 21/306, 21/308, C09K 13/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/31785</p> <p>(43) 国際公開日 2000年6月2日(02.06.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06502</p> <p>(22) 国際出願日 1999年11月22日(22.11.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/332782 1998年11月24日(24.11.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 毛塚健彦(KEZUKA, Takehiko)(JP/JP) 陶山 誠(SUYAMA, Makoto)(JP/JP) 板野充司(ITANO, Mitsushi)(JP/JP) 〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: ETCHING SOLUTION, ETCHED ARTICLE AND METHOD FOR ETCHED ARTICLE</p> <p>(54) 発明の名称 エッチング液、エッチング処理物及びエッチング処理物の製造方法</p> <p>(57) Abstract An etching solution which contains hydrogen fluoride (HF) and exhibits an etching rate ratio: etching rate for a boron-glass film (BSG) or boron-phosphorus-glass film (BPSG)/etching rate for a thermally oxidized film (THOX) of 10 or more at 25 °C.</p>		

(57)要約

本発明は、フッ化水素 (HF) を含み、ボロンガラス膜 (BSG) もしくはボロンリンガラス膜 (BPSG) のエッチングレート/熱酸化膜 (THOX) のエッチングレートが25℃で10以上であるエッチング液に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェッコ	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
		KR	韓国				

明細書

エッチング液、エッチング処理物及びエッチング処理物の製造方法

技術分野

本発明は、エッチング液、エッチング処理物の製造方法及び該方法により得ることができるエッチング処理物に関し、より詳しくは、ドーブ酸化膜、特にBSG又はBPSGを非ドーブ酸化膜、特にTHOXに対して選択的にエッチングするエッチング液、エッチング処理物の製造方法及び該方法により得ることができるエッチング処理物に関する。

背景技術

従来、シリコンウェハなどのエッチング剤は、HF（50重量%）とNH₄F（40重量%）を所望のエッチングレートになるように適当な割合で混合したバッファードフッ酸が用いられていた。

しかしながら、バッファードフッ酸は、BSG、BPSG、リンガラス膜（PSG）、砒素ガラス膜（AsSG）などのドーブ酸化膜及びTEOS（テトラエトキシシランガスをを用いたCVD法により得られる酸化膜）等のUSG、THOXなどの非ドーブ酸化膜とともにエッチングするため、ドーブ酸化膜を選択的にエッチングすることはできなかった。

本発明は、TEOS、THOXに対し不純物をドーブした酸化膜を選択的にエッチングするエッチング液及びエッチング方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、以下の項1～項16に関する。

項1. フッ化水素（HF）を含み、ボロンガラス膜（BSG）もしくはボロンリンガラス膜（BPSG）のエッチングレート／熱酸化膜（THOX）のエッチングレートが25℃で10以上であるエッチング液。

項2. エッチング液の溶媒の比誘電率が6.1以下である項1記載のエッチング液。

項3. 有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項1に記載のエッチング液。

項4. (i)水及び、(ii)有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から

選ばれる少なくとも1種を含み、水の濃度が70重量%以下である項1に記載のエッチング液。

項5. HF：イソプロピルアルコール：水の重量比が0.1～50重量%：30～99重量%：0～70重量%である項1に記載のエッチング液。

項6. HF：酢酸：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である項1に記載のエッチング液。

項7. HF：テトラヒドロフラン：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である項1に記載のエッチング液。

項8. HF：アセトン：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である項1に記載のエッチング液。

項9. HF：メタノール：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である項1に記載のエッチング液。

項10. HF：エタノール：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である項1に記載のエッチング液。

項11. 無機酸をさらに含む項1に記載のエッチング液。

項12. 無機酸の25℃でのpKa値が2以下である項11に記載のエッチング液。

項13. HF：HCl：水の重量比が0.01～50重量%：1～36重量%：0～99重量%である項11に記載のエッチング液。

項14. HF：HNO₃：水の重量比が0.01～50重量%：1～70重量%：0～99重量%である項11に記載のエッチング液。

項15. 項1～14のいずれかに記載のエッチング液を用いて被エッチング物をエッチング処理するエッチング処理物の製造方法。

項16. 項15の方法により得ることができるエッチング処理物。

本発明のエッチング液は、BSG/THOXのエッチングレートもしくはBPSG/THOXのエッチングレートのいずれか一方あるいは両方が、25℃で10以上、好ましくは20以上、より好ましくは50以上、特に100以上である。

なお、THOXに代えてTEOSとの比は、BSG/TEOSのエッチングレートもしくはBPSG/TEOSのエッチングレートのいずれか一方あるいは両

方が、25℃で5以上、好ましくは10以上、より好ましくは50以上、特に100以上である。

本発明のエッチング液のエッチングレートは、本発明のエッチング液を用いて各膜（BSG；BPSG；THOX；TEOS等のUSGなど）をエッチングし、エッチング前後での膜厚の差をエッチング時間で割って、計算により求めることができる。

本明細書におけるエッチング液の比誘電率は、61以下、好ましくは50以下、より好ましくは30以下である。エッチング液の比誘電率は、HF及び無機酸以外のエッチング液の各成分の比誘電率を相加平均で表した値である。

無機酸としては、好ましくは25℃でのpKa値が2以下の無機酸が挙げられ、例えば塩酸（pKa=-8）、硝酸（pKa=-1.8）、臭化水素酸（pKa=-9）、ヨウ化水素酸（pKa=-10）、過塩素酸（pKaが測定できないほどの強酸）が例示される。

有機酸としては、酢酸（比誘電率：6.15（20℃））、プロピオン酸（比誘電率：3.4（40℃））、酪酸（比誘電率：2.97（20℃））、イソ酪酸（比誘電率：2.73（40℃））、吉草酸、カプロン酸（比誘電率：2.63（71℃））、カプリル酸（比誘電率：2.45（20℃））、モノクロロ酢酸（比誘電率：2.1（20℃））、ジクロロ酢酸（比誘電率：8.08（20℃））、トリクロロ酢酸（比誘電率：4.6（60℃））、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、 α -クロロ酪酸、 β -クロロ酪酸、 γ -クロロ酪酸、乳酸（比誘電率：2.2（70℃））、グリコール酸、ピルビン酸、グリオキサル酸、アクリル酸等のモノカルボン酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のスルホン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸、クエン酸等のポリカルボン酸が挙げられる。

ヘテロ原子を有する有機溶媒としては、メタノール（比誘電率：32.6（25℃））、エタノール（比誘電率：24.6（25℃））、イソプロパノール（IPA、比誘電率：19.9（25℃））、1-プロパノール（比誘電率：22.2（25℃））、1-ブタノール（比誘電率：17.1（25℃））、2-ブタノール（比誘電率：15.5（19℃））、t-ブタノール（比誘電率：1

1. 4 (19℃)、2-メチル-1-プロパノール (比誘電率: 17.95 (20℃))、1-ペンタノール (比誘電率: 13.9 (25℃))、1-ヘキサノール (比誘電率: 13.3 (25℃))、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール (比誘電率: 10.34 (20℃))、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノールなどのアルコール類; エチレングリコール (比誘電率: 37.7 (25℃))、1,2-プロパンジオール (比誘電率: 32.0 (20℃))、2,3-ブタンジオール、グリセリン (比誘電率: 42.5 (25℃)) などのポリオール類、アセトン (比誘電率: 20.7 (25℃))、アセチルアセトン、メチルエチルケトン (比誘電率: 18.51 (20℃)) 等のケトン類; アセトニトリル (比誘電率: 37.5 (20℃))、プロピオニトリル (比誘電率: 29.7 (20℃))、ブチロニトリル (比誘電率: 20.3 (20℃))、イソブチロニトリル (比誘電率: 20.4 (20℃))、ベンゾニトリル (比誘電率: 25.2 (25℃)) 等のニトリル類; ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類; エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル; テトラヒドロフラン (比誘電率: 7.6 (25℃))、ジオキサン (比誘電率: 2.2 (25℃)) 等のエーテル類、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等のフッ素アルコール、スルホラン (比誘電率: 43.3 (20℃))、ニトロメタン (比誘電率: 35.87 (30℃)) 等が挙げられる。

なお、水の比誘電率は78.3 (25℃)である。

HFの含有量は、0.01~50重量%程度、好ましくは1~5重量%程度である。

水の含有量は、70重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは0~5重量%程度である。

無機酸の含有量は、0~99.9重量%程度、好ましくは30~70重量%程度である。

有機酸の含有量は、0~99.9重量%程度、好ましくは30~99.9重量

%程度、より好ましくは70～99.9重量%程度である。

ヘテロ原子を有する有機溶媒の含有量は、0～99.9重量%程度、好ましくは30～99.9重量%程度、好ましくは70～99.9重量%程度である。

無機酸、有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の含有量は、0～99.9重量%程度、好ましくは30～99.9重量%程度、より好ましくは70～99.9重量%程度である。

無機酸の25℃における pK_a は約2以下、好ましくは約-5以下程度である。

有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒の誘電率は、好ましくは約40以下、より好ましくは約10以下である。

HFとしては、希フッ酸（50重量%水溶液）を通常用いるが、水を含まない場合には、100%HFを用いることもできる。同様にHCl、HBr、HIの場合には、これらのガスをエッチング液に吹き込むことにより無水のエッチング液を得ることができる。

本発明の好ましいエッチング液及びその配合比を以下に示す。

- ・ HF : IPA : 水 = 1～10重量% : 70～99重量% : 0～30重量%
- ・ HF : 酢酸 : 水 = 0.5～5重量% : 70～99.5重量% : 0～30重量%
- ・ HF : HCl : 水 = 0.01～5重量% : 1～36重量% : 50～99重量%
- ・ HF : 硝酸 : 水 = 0.01～5重量% : 1～70重量% : 20～99重量%
- ・ HF : 7セト : 水 = 1～10重量% : 70～99重量% : 0～30重量%
- ・ HF : THF : 水 = 1～10重量% : 70～99重量% : 0～30重量%
- ・ HF : メタノール : 水 = 1～10重量% : 70～99重量% : 0～30重量%
- ・ HF : エタノール : 水 = 1～10重量% : 70～99重量% : 0～30重量%

本発明のエッチング液は、B、Pなどをドーブした酸化膜（BSG、BPSG等）及びTHOXやTEOS等の非ドーブ酸化膜を有する被エッチング物でドーブ酸化膜を選択的にエッチングするのに好適に使用できる。

本発明のエッチング方法において、エッチング液の温度は15～40℃程度である。

被エッチング物としては、シリコン単結晶ウェハ、ガリウム-砒素ウェハなどのウェハが挙げられ、特にドーブ酸化膜（BSG、BPSGなど）と非ドーブ酸

化膜（THOX、TEOS等のUSG）を有する被エッチング物が好ましい。

本発明のエッチング液のエッチングレートはBSGに対して通常10～2000nm/min程度、好ましくは40～500nm/min程度である。

本発明によれば、THOX、TEOS等のUSGに対しBSG、BPSGなどの不純物をドーブした膜を選択的にエッチングできるエッチング液、該エッチング液を用いたエッチング処理物の製造方法及びエッチング処理物を提供できる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例および比較例を用いてより詳細に説明する。

実施例1～2及び比較例1～4（無機酸）

HF、水及びヘテロ原子を含む有機溶媒（イソプロピルアルコール（IPA）、THF、アセトン、メタノール、エタノール）、有機酸（酢酸）、無機酸（HCl、HNO₃）を表1で表される割合で含んだエッチング液を調合し、シリコン基板上に熱酸化膜（THOX）、テトラエトキシシランガスを用いたCVD法によるUSG（TEOS）、ボロンガラス膜（BSG）、ボロンリンガラス膜（BPSG）を形成した試験基板に対するエッチングレート及び選択比を求めた。

さらに、比較例として従来のHF-H₂Oのエッチング液及びHF-NH₄F-H₂Oのエッチング液を用い、同様にエッチングレート及び選択比を求めた。

エッチングレートは、Rudolf Research 社 Auto EL-III エリブリメータを用いてエッチング前後の膜厚を測定することで行った。

エッチング液のエッチングレートは、各エッチング液を25℃で各膜をエッチングし、エッチング前後での膜厚の差をエッチング時間で割って計算したものである。

各組成での結果を、表1～表8に示す。

なお、比誘電率は、溶媒（ヘテロ原子を含む有機溶媒または有機酸）+水の誘電率として25℃における溶媒の比誘電率と水の比誘電率の、その組成での平均値を計算値として示す。

比誘電率の平均値＝

$$\{78.3 \times (\text{水の重量}\%) + (\text{溶媒の25℃での比誘電率}) \times (\text{溶媒の重量}\%) \} / [(\text{水の重量}\%) + (\text{溶媒の重量}\%)]$$

表 1

HF-H₂O-イソプロピルアルコール(IPA)のエッチャント

	溶媒名	溶媒の比 誘電率	HF濃度 (%)	水濃度 (%)	溶媒(IPA) A)濃度 (%)	溶媒(IPA) +水の比誘 電率 (計算値)	THOX エッチングレ ート (A/分)	TEOS エッチングレ ート (A/分)	BSG エッチングレ ート (A/分)	BPSG エッチングレ ート (A/分)	BSG/T HOX選 択比	BPSG/TH OX 選択比	BSG/T EOS 選択比	BPSG/TE OS 選択比
実施例1	IPA	19.9	5	5	90	23.0	12	11	370	330	31	28	34	30
実施例2	IPA	19.9	5	25	70	35.3	55	76	920	1160	17	21	12	15
実施例3	IPA	19.9	5	45	50	47.6	97	140	1190	1650	12	17	8.5	12
実施例4	IPA	19.9	5	65	30	59.9	140	200	1450	1950	10	14	7.3	9.8
実施例5	IPA	19.9	3	3	94	21.7	2	3	120	-	60	-	40	-
実施例6	IPA	19.9	10	10	80	26.4	59	82	2200	-	37	-	27	-
実施例7	IPA	19.9	15	15	70	30.2	350	230	6500	-	28	-	19	-
実施例8	IPA	19.9	20	20	60	34.5	820	1200	12000	-	15	-	10	-
比較例1・ 比較例2	(水)	(78.3)	1	99	0	-	58	93	380	-	6.5	-	4.1	-
比較例2	(水)	(78.3)	2	98	0	-	120	190	750	-	6.3	-	3.9	-
比較例3	(水)	(78.3)	5	95	0	-	300	490	1980	-	6.6	-	4.0	-

表 2

HF-H₂O-酢酸のエッチャント

	溶媒名	溶媒の比 誘電率	HF濃度 (%)	水濃度 (%)	溶媒(酢 酸)濃度 (%)	溶媒(酢酸) +水の比誘 電率 (計算値)	THOX エッチングレ ート (A/分)	TEOS エッチングレ ート (A/分)	BSG エッチングレ ート (A/分)	BPSG エッチングレ ート (A/分)	BSG/T HOX濃 度比	BPSG/TH OX 濃度比	BSG/T EOS 濃度比	BPSG/TE OS 濃度比
実施例9	酢酸	6.15	1	1	98	6.88	10	14	530	750	53	75	38	54
実施例10	酢酸	6.15	1.25	1.25	97.5	7.06	12	18	1200	940	100	78	67	52
実施例11	酢酸	6.15	1.5	1.5	97	7.25	17	22	1600	1300	94	76	73	59
実施例12	酢酸	6.15	2	2	96	7.62	25	33	2600	-	100	-	79	-
実施例13	酢酸	6.15	2.5	2.5	95	8	32	45	3600	-	110	-	80	-
実施例14	酢酸	6.15	3	3	94	8.38	40	55	4600	-	120	-	84	-
実施例15	酢酸	6.15	5	5	90	9.95	97	140	8900	-	92	-	64	-
実施例16	酢酸	6.15	1.25	5	93.75	9.80	18	23	1600	-	89	-	70	-
実施例17	酢酸	6.15	1.25	10	88.75	13.5	20	32	1300	-	65	-	41	-
実施例18	酢酸	6.15	1.25	20	78.75	20.8	32	46	970	-	30	-	21	-
実施例19	酢酸	6.15	1.25	30	68.75	28.1	39	58	830	-	21	-	14	-
実施例20	酢酸	6.15	1.25	40	58.75	35.4	40	65	670	-	17	-	10	-
実施例21	酢酸	6.15	1.25	50	48.75	42.7	43	72	590	-	14	-	8.2	-

表 3

HF-H₂O-テトラヒドロフラン(THF)のエッチャント

	溶媒名	溶媒の比 誘電率	HF濃度 (%)	水濃度 (%)	溶媒(T HF)濃 度 (%)	溶媒(THF) +水の比誘 電率 (計算値)	THOX エッチングレ ート (A/分)	TEOS エッチングレ ート (A/分)	BSG エッチングレ ート (A/分)	BPSG エッチングレ ート (A/分)	BSG/T HOX濃 度比	BPSG/TH OX 濃度比	BSG/T EOS 濃度比	BPSG/TE OS 濃度比
実施例22	THF	7.6	5	5	90	11.3	3	4	510	330	170	110	130	83
実施例23	THF	7.6	5	25	70	26.2	31	42	690	830	22	27	16	20
実施例24	THF	7.6	5	45	50	41.1	64	85	890	1200	14	19	10	14
実施例25	THF	7.6	5	65	30	56.0	110	150	1200	1600	11	15	8	11

表 4

HF-H₂O-アセトンのエッチャント

	溶媒名	溶媒の 比誘電 率	HF濃度 (%)	水濃度 (%)	溶媒(ア セトン)濃 度 (%)	溶媒(アセ トン)+水の 比誘電率 (計算値)	THOX エッチングレ ート (A/分)	TEOS エッチングレ ート (A/分)	BSG エッチングレ ート (A/分)	BPSG エッチングレ ート (A/分)	BSG/T HOX濃 度比	BPSG/TH OX 濃度比	BSG/T EOS 濃度比	BPSG/TE OS 濃度比
実施例26	アセトン	20.7	5	5	90	23.7	3	4	410	250	140	83	100	63
実施例27	アセトン	20.7	5	25	70	35.9	24	29	440	520	18	22	15	18
実施例28	アセトン	20.7	5	45	50	48.0	49	67	620	760	13	16	9.3	11
実施例29	アセトン	20.7	5	65	30	60.1	96	140	960	1300	10	14	6.9	9.3

表5

HF-H₂O-メタノールのエッチャント

	溶媒名	溶媒の比 誘電率	HF濃度 (%)	水濃度 (%)	溶媒(メ タノール)濃 度 (%)	溶媒(メタノ ール)+水の比 誘電率 (計算値)	THOX エッチングレ ート (A/分)	TEOS エッチングレ ート (A/分)	BSG エッチングレ ート (A/分)	BPSG エッチングレ ート (A/分)	BSG/T HOX濃 度比	BPSG/TH OX 濃度比	BSG/T EOS 濃度比	BPSG/TE OS 濃度比
実施例30	メタノール	32.6	3	3	94	34.0	0.5	7	44	73	88	150	6.3	10
実施例31	メタノール	32.6	5	5	90	35.0	3	9	170	230	57	77	19	26
実施例32	メタノール	32.6	10	10	80	39.9	22	43	730	410	33	19	17	9.5

表 6

HF-H₂O-エタノールのエッチャント

	溶媒名	溶媒の比 誘電率	HF濃度 (%)	水濃度 (%)	溶媒(エタ ノール)濃 度 (%)	溶媒(エタノ ール)+水の比 誘電率 (計算値)	THOX エッチングレ ート (A/分)	TEOS エッチングレ ート (A/分)	BSG エッチングレ ート (A/分)	BPSG エッチングレ ート (A/分)	BSG/T HOX選 択比	BPSG/TH OX 選択比	BSG/T EOS 選択比	BPSG/TE OS 選択比
実施例33	エタノール	24.6	5	5	90	27.4	7	9	250	210	36	30	28	23

表 7

HF-NH₄F-H₂O のエッチャント(比較例)

	溶媒名	溶媒の比 誘電率	HF濃度 (%)	NH ₄ F濃 度(%)	溶媒 (水)濃 度 (%)	THOX エッチングレ ート (A/分)	TEOS エッチングレ ート (A/分)	BSG エッチングレ ート (A/分)	BPSG エッチングレ ート (A/分)	BSG/T HOX選 択比	BPSG/TH OX 選択比	BSG/T EOS 選択比	BPSG/TE OS 選択比
比較例4	(水)	(78.3)	1	39.1	59.9	170	230	110	-	0.6	-	0.5	-
比較例5	(水)	(78.3)	2	2	96	280	480	620	-	2.2	-	1.3	-
比較例6	(水)	(78.3)	2	5	93	320	640	440	-	1.4	-	0.7	-
比較例7	(水)	(78.3)	2	10	88	400	700	350	-	0.9	-	0.5	-
比較例8	(水)	(78.3)	2	20	78	420	720	270	-	0.6	-	0.4	-
比較例9	(水)	(78.3)	2	30	68	390	610	230	-	0.6	-	0.4	-
比較例10	(水)	(78.3)	2	38.7	59.3	300	450	200	-	0.7	-	0.4	-

表 8

HF-H₂O-酸添加のエッチャント

	添加酸 名	酸の pKa	HF濃度 (%)	水濃度 (%)	酸添加 濃度 (%)	THOX エッチングレ ート (A/分)	TEOS エッチングレ ート (A/分)	BSG エッチングレ ート (A/分)	BPSG エッチングレ ート (A/分)	BSG/T HOX濃 度比	BPSG/TH OX 濃度比	BSG/T EOS 濃度比	BPSG/TE OS 濃度比
実施例34	HCl	-8	0.1	64	35.9	17	32	440	-	26	-	14	-
実施例35	HCl	-8	0.25	63.9	35.8	53	89	1200	-	23	-	13	-
実施例36	HCl	-8	0.5	63.9	35.6	120	200	2500	-	21	-	13	-
実施例37	HCl	-8	0.75	63.8	35.5	180	300	4300	-	24	-	14	-
実施例38	HCl	-8	1	63.7	35.3	240	380	4500	-	19	-	12	-
実施例39	HNO ₃	-1.8	1	30.4	68.6	240	340	5300	-	22	-	16	-
比較例11	H ₃ PO ₄	2.15 (pKa1) 7.20 (pKa2) 12.4 (pKa3)	1	15.7	83.3	120	170	850	-	8.7 7.1	-	5.9 5	-

請求の範囲

1. フッ化水素 (HF) を含み、ボロンガラス膜 (BSG) もしくはボロンリンガラス膜 (BPSG) のエッチングレート/熱酸化膜 (THOX) のエッチングレートが 25℃ で 10 以上であるエッチング液。
2. エッチング液の溶媒の比誘電率が 6 以下である請求項 1 に記載のエッチング液。
3. 有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 1 に記載のエッチング液。
4. 水及び有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含み、水の濃度が 70 重量% 以下である請求項 1 に記載のエッチング液。
5. HF : イソプロピルアルコール : 水の重量比が 0.1 ~ 50 重量% : 30 ~ 99 重量% : 0 ~ 70 重量% である請求項 1 に記載のエッチング液。
6. HF : 酢酸 : 水の重量比が 0.1 ~ 50 重量% : 30 ~ 99.9 重量% : 0 ~ 70 重量% である請求項 1 に記載のエッチング液。
7. HF : テトラヒドロフラン : 水の重量比が 0.1 ~ 50 重量% : 30 ~ 99.9 重量% : 0 ~ 70 重量% である請求項 1 に記載のエッチング液。
8. HF : アセトン : 水の重量比が 0.1 ~ 50 重量% : 30 ~ 99.9 重量% : 0 ~ 70 重量% である請求項 1 に記載のエッチング液。
9. HF : メタノール : 水の重量比が 0.1 ~ 50 重量% : 30 ~ 99.9 重量% : 0 ~ 70 重量% である請求項 1 に記載のエッチング液。
10. HF : エタノール : 水の重量比が 0.1 ~ 50 重量% : 30 ~ 99.9 重量% : 0 ~ 70 重量% である請求項 1 に記載のエッチング液。
11. 無機酸をさらに含む請求項 1 に記載のエッチング液。
12. 無機酸の 25℃ での pKa 値が 2 以下である請求項 11 に記載のエッチング液。
13. HF : HCl : 水の重量比が 0.01 ~ 50 重量% : 1 ~ 36 重量% : 0 ~ 99 重量% である請求項 11 に記載のエッチング液。
14. HF : HNO₃ : 水の重量比が 0.01 ~ 50 重量% : 1 ~ 70 重量% :

0～99重量%である請求項11に記載のエッチング液。

15. 請求項1～14のいずれかに記載のエッチング液を用いて被エッチング物をエッチング処理するエッチング処理物の製造方法。

16. 請求項15の方法により得ることができるエッチング処理物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L 21/306, 21/308,
Int.Cl⁷ C09K 13/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L 21/306, 21/308

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 52-56869, A (Tokyo Shibaura Denki K.K.), 10 May, 1977 (10.05.77), Table 1; Fig. 3	1-5, 9, 10, 15, 16
Y	Table 1; Fig. 3 (Family: none)	12, 14
Y	JP, 58-204540, A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 29 November, 1983 (29.11.83) (Family: none) Example 1	12, 14
A	EP, 669646, A1 (Texas Instruments Inc.), 30 August, 1995 (30.08.95), Figs. 1 to 3 & JP, 7-240474, A & TW, 288168, A	1-16
PA	EP, 887323, A1 (International Business Machines Corp.), 30 December, 1998 (30.12.98), Claims & JP, 11-60275, A & CN, 1203205, A	1-16
PA	JP, 11-74249, A (Samsung Electron Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99),	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 February, 2000 (09.02.00)

Date of mailing of the international search report
22 February, 2000 (22.02.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06502

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claims (Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/06502

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01L 21/306, 21/308, Int. Cl ⁷ C09K 13/08		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01L 21/306, 21/308		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 52-56869, A (東京芝浦電気株式会社) 10. 5月. 1977(10. 05. 77), 第1表, 第3図,	1-5, 9, 10, 15, 16
<u>Y</u>	第1表, 第3図, (ファミリーなし)	<u>12, 14</u>
Y	JP, 58-204540, A (松下電工株式会社) 29. 11. 月. 1983(29. 11. 83), 実施例1, (ファミリーなし)	12, 14
A	EP, 669646, A1(Texas Instruments Inc.) 30. 8 月. 1995(30. 08. 95), 図1-3, &JP, 7-240474, A, 図1-3 &TW, 288168, A	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 02. 00	国際調査報告の発送日 22. 02. 00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 今井 淳一 印	4 R 9631
電話番号 03-3581-1101 内線 3470		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	EP, 887323, A1(International Business Machines Corp.) 30.12 月.1998(3 0.12.98), 特許請求の範囲, &JP, 11-60275, A, 特許請求の範囲 &CN, 1203 205, A	1-16
PA	JP, 11-74249, A (三星電子株式会社) 16. 3 月. 1999 (16. 03. 99) , 特許 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16